

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОСНОВАНИЙ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ БИТУМИНОЗНОЙ НЕФТИ АШАЛЬЧИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Т.В. Федорова¹, Н.Н. Герасимова²

Научный руководитель – доцент Н.Н. Герасимова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия¹,
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия²

Доля тяжелых нефтей в общем объеме жидких углеводородов, поступающих на нефтеперерабатывающие предприятия, неуклонно растет [3]. Поиск оптимальных путей использования такого нетрадиционного сырья в значительной степени зависит от сведений о составе и свойствах их смолистых веществ, концентрирующихся в тяжелых фракциях и включающих основную массу нефтяных гетероатомных соединений, в частности азотсодержащих оснований (АО). АО оказывают негативное влияние на эффективность каталитических процессов нефтепереработки, качество и эксплуатационные характеристики горюче-смазочных материалов [6]. При этом разработка новых технологий воздействия на нефтяное сырье осложняется из-за недостатка информации о природе содержащихся в нем АО и их превращениях в термических процессах.

Цель данной работы – сравнительная характеристика состава АО смол битуминозной нефти Ашальчинского месторождения до и после термического воздействия.

Ашальчинское месторождение является одним из крупных промышленно разрабатываемых месторождений тяжелых нефтей Татарстана [4]. Нефть характеризуется высоким содержанием смолистых компонентов (18,4 % мас.). Смолы обогащены общим (Н_{общ}=1,14 % мас.) и основным (Н_{осн}=0,44 % мас.) азотом. С ними связано 67 % Н_{осн} нефти.

Термическую обработку смол проводили при 450 °С в течение 30 мин в инертной среде. Условия термолитиза выбраны на основании данных дифференциального термического анализа концентрата высокомолекулярных оснований, составляющих основную массу нефтяных АО [2]. Термические превращения низкомолекулярных оснований завершаются при температуре 350 °С. Следовательно, АО в термолитизованных смолах являются продуктами деструкции высокомолекулярных соединений. В результате обработки смол получены газообразные (1 % мас.), твердые коксоподобные (1 % мас.) и растворимые в бензоле (98 % мас.) продукты, состоящие из вторичных асфальтенов (23 % мас.) и мальтенов (75 % мас., далее – термолитизованные смолы). Концентрации Н_{общ} и Н_{осн} в термолитизованных смолах составляют 0,98 и 0,31 % мас. соответственно.

АО выделяли из гексановых растворов исходных и термолитизованных смол по методике, включающей стадии осаждения высокомолекулярных оснований газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде хлористоводородных солей АО с помощью диэтиламина (К-2) и экстракции низкомолекулярных АО уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) [5]. Ее применение позволило выделить основную часть АО, присутствующих в исходных и термолитизованных смолах, и получить концентраты с различной молекулярной массой (таблица 1). Преобладают в обоих образцах смол высокомолекулярные АО. При этом их относительное содержание в процессе термических превращений снижается. Одновременно в составе АО термолитизованных смол возрастает доля более низкомолекулярных соединений.

Таблица 1

Выделение и разделение азотсодержащих оснований

Образец	ММ, а.е.м.		Содержание, % мас.		Доля Н _{осн} от Н _{осн} смол, % отн.	
	В исходных смолах	В термолитизованных смолах	В исходных смолах	В термолитизованных смолах	В исходных смолах	В термолитизованных смолах
К-1	833	626	35,6	15,9	70,4	44,8
К-2	636	507	0,6	6,4	1,3	17,8
К-3	383	317	1,3	1,1	6,2	7,2
К-1гр	578	458	6,3	5,8	10,9	29,8
К-1гнр	1072	920	29,3	10,1	59,5	23,4

Сравнительный анализ показал, что концентрации Н_{общ} и Н_{осн} в термолитизованных смолах, в отличие от исходных, уменьшаются в 1,2 и 1,4 раза соответственно. Суммарное содержание выделяемых концентратов К-1, К-2, К-3 также снижается (таблица 1). Совокупность этих данных подтверждает предположение [1] о том, что АО участвуют в формировании коксоподобных продуктов, образующихся в процессе термолитиза нефтяного сырья.

Концентраты К-1, представляющие сложные смеси соединений, фракционировали на растворимые (К-1гр) и нерастворимые (К-1гнр) в гексане компоненты [5]. В исходных смолах наиболее высокомолекулярные гексанонерастворимые АО преобладают над гексанорастворимыми основаниями, характеризующимися меньшими молекулярными массами (ММ) (таблица 1). В результате термолитиза среди АО возрастает доля гексанорастворимых компонентов.

Все образцы АО термолитизованных смол отличаются от одноименных продуктов исходных смол меньшими значениями ММ. Это может быть связано с протеканием при термодеструкции как реакций деалкилирования, так и раскрытия нафтеновых циклов, приводящих к образованию относительно низкомолекулярных соединений [1]. Участвовать в этих реакциях могут соединения К-1 и К-2 исходных смол.

Такой вывод согласуется с данными хромато-масс-спектрометрического анализа оснований К-1гр, К-2 и К-3 исходных и термолитизованных смол. На хроматограммах по полному ионному току всех концентратов, выделенных из исходных смол, наблюдаются достаточно интенсивные «нафтеновые горбы», что свидетельствует о высоком содержании в них структур АО, содержащих нафтеновые циклы [1]. Практическое исчезновение «нафтеновых горбов», на хроматограммах концентратов, выделенных из термолитизованных смол, может быть связано с раскрытием нафтеновых циклов в АО при термическом воздействии.

Среди АО обоих образцов смол идентифицированы алкилзамещенные хинолины, бензохинолины, дибензохинолины, азапирены, тиофенохинолины и бензотиофенохинолины. Максимумы в распределении оснований приходятся на алкилбензохинолины (таблица 2). Особенностью АО термолитизованных смол является повышенное относительное содержание алкилхинолинов и алкилтиофенохинолинов и пониженное относительное содержание более циклических структур: алкилбензохинолинов, алкилдибензохинолинов, азапиренов и бензотиофенохинолинов. Сопоставление данных по строению доминирующих соединений позволило установить, что в составе бензохинолинов термолитизованных смол выше доля структур с меньшим числом атомов углерода в алкильных заместителях.

Таблица 2

Состав азотсодержащих оснований исходных и термолитизованных смол

Соединения	Эмпирическая формула	Гомологи		Содержание, % относительно идентифицированных структур	
		Смолы исходные	Смолы термолитизованные	Смолы исходные	Смолы термолитизованные
Хинолины	$C_nH_{2n-11}N$	C_3-C_4	C_3-C_{11}	0,1	18,8
Бензохинолины	$C_nH_{2n-17}N$	C_2-C_7	C_1-C_7	68,5	45,2
Дибензохинолины	$C_nH_{2n-23}N$	C_2-C_4	C_0-C_4	1,7	0,6
Азапирены	$C_nH_{2n-21}N$	C_4-C_8	C_3-C_7	6,0	2,7
Тиофенохинолины	$C_nH_{2n-15}NS$	C_4-C_7	C_0-C_8	22,4	32,7
Бензотиофенохинолины	$C_nH_{2n-21}NS$	C_3-C_6	-	1,3	-

Таким образом, в результате сравнительного исследования АО смол битуминозной нефти Ашальчинского месторождения до и после термического воздействия при 450 °С в течение 30 мин в инертной среде, показано, что смолы при термолитизе полностью теряют низкомолекулярные основания и часть входящих в их состав высокомолекулярных оснований. Все АО в термолитизованных смолах являются продуктами превращений высокомолекулярных соединений. Основную массу АО исходных и термолитизованных смол составляют высокомолекулярные соединения, однако их доля в термолитизованных смолах существенно ниже. Термопреобразованные основания имеют меньшие средние молекулярные массы, чем исходные. Среди оснований исходных и термолитизованных смол присутствуют алкилпроизводные хинолина, бензохинолина, дибензохинолина, азапирена, тиофенохинолина и бензотиофенохинолина, большую часть которых составляют алкилбензохинолины. АО термолитизованных смол отличаются повышенным относительным содержанием алкилхинолинов и алкилтиофенохинолинов. Для образующихся низкомолекулярных азотсодержащих оснований характерна более высокая доля структур с меньшим числом атомов углерода в алкильных заместителях. Следует учитывать, что при термической переработке тяжелого нефтяного сырья идентифицированные соединения войдут в состав дистиллятных фракций.

Литература

1. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: Геохимические и технологические аспекты. Новосибирск : Наука, 2013. – 184 с.
2. Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
3. Рузин Л.М., Морозюк О.А., Дуркин С.М. Особенности и инновационные направления освоения ресурсов высоковязких нефтей // Нефтяное хозяйство. – 2013. – № 8. – С.51–53.
4. Сагаченко, Т.А. Химическая природа масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов природного битума Ашальчинского месторождения Татарстана / Т.А. Сагаченко, В.П. Сергун, Т.Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Р.С. Мин // Химия твердого топлива. – 2015. – № 6. – С. 12–18.
5. Чешкова Т.В., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 4), // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 6–15.
6. Pashigreva A. V. et al. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: Intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface //Catalysis Today. – 2010. – Т. 150. – №. 3-4. – С. 164-170.